

(19) Japan Patent Office (JP) (11) Laid Open Patent Application (Kokai)

(12) Publication of Laid Open Patent (A) 62-14870

(51) Int.Cl.⁴ Identifying Symbols Intra-Office Adjustment Number

A 63 B 37/06 2107-2C

//C 08 K 3/22 CAM

5/09 CAM 6845-4J

C 08 L 9/00 6714-4J

(43) Publication Date: January 23, 1987

Request for Examination: not yet requested

Number of inventions: 2

(Total number of pages in the original Japanese text: 6)

(54) **Title of Invention Solid Golf Ball**

(21) Application Number: 60-151290

(22) Application Date: July 11, 1985

(72) Inventor: Kunio Kageyama

1331 Kasama-cho, Totsuka-ku

Yokohama-shi, Japan

(72) Inventor: Morihisa Machida

2-17-16 Sensugaya

Kamakura-shi, Japan

(74) Inventor: Yoshihiro Inomata

274 Kami Yoshizawa

Hiratsuka-shi, Japan

(71) Applicant: Yokohama Rubber Co. Ltd.

5-36-11 Shinbashi, Minato-ku

Tokyo, Japan

(74) Patent Agent: Patent Attorney Shinichi Ogawa and two other persons

Best Available Copy

Specification

1. Title of Invention **Solid Golf Ball**

2. Scope of Patent Claim

1. A solid golf ball with a core which is made up of a composition of (a) 100 parts of a butadiene rubber backing having 40 % repeating units of cis-1,4 configuration; (b) 10 to 60 parts of metal salts of α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 1 to 20 parts carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound relative to 100 parts of the aforementioned rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 mol to 4 mol formaldehyde relative to 1 mol of the aforementioned compound; and (e) sufficient metal oxide to react the carboxylic acid and hydroxide group aromatic compound with the aforementioned carboxylic group;

2. A solid golf ball which has a core which is made up of a composition of (a) 100 parts of a butadiene rubber backing having 40 % repeating units of cis-1,4; (f) 5 to 50 parts of α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 1 to 20 parts of a carboxylic group and hydroxide group containing aromatic compound relative to 100 parts of the aforementioned rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 mol to 4 mol formaldehyde relative to 1 mol of the aforementioned compound; and (g) sufficient metal oxide to react (1) the aforementioned α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid carboxyl group with (2) a carboxyl group compound containing the aforementioned carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound.

3. Detailed Description of the Invention **(Technical Field of the Invention)**

The present invention relates to a solid golf ball which is durable and has outstanding impact resilience.

(Description of the Prior Art)

Durability (strength), flying characteristics (impact resilience), feeling (striking sensation) are all important characteristics of golf balls. However, it is difficult to upgrade the their durability and impact resilience.

In the prior art, bobbin winding golf balls were used for a long time because they had these characteristics. In recent years, golf balls with a solid core have been used instead of the bobbin winding type and are superior to the bobbin winding golf ball due to their impact resilience. A butadiene backing has generally been used for this type of solid golf ball. Acrylic, metacrylate, zinc oxide or (met)acrylate metal salts and other co-bridging agents have been added to this and free radical initiators, antioxidants and the like have been used for bridging.

The co-bridging agent used in this case plays an important role in providing the golf ball with the aforementioned characteristics. However, although the hardness--that is, the compression (force (kg) required to compress the ball at 2.54 mm)--increases in proportion to the amount compounded, the impact resilience accompanying this declines markedly.

When an organic peroxide is used as a free radical initiator, the impact resilience tends to increase by increasing the amount compound, however, the durability declines when the proper bridging and grafting do not take place. What is more, when the amount of the antioxidant used is varied, both the impact resilience and the durability are improved by reducing the amount, however, it is not suitable for practical use.

As a result, improving the aforementioned characteristics, in particular, upgrading the impact resilience and the durability is the important objective of the solid golf balls.

[Objective of the Invention]

It is an object of the present invention to provide a solid golf ball which has high impact resilience and outstanding durability.

[Constitution of the Invention]

Therefore the present invention can be summarized as follows. It is a solid golf ball with a core which is made up of a composition of (a) 100 parts of a butadiene rubber backing having 40 % repeating units of cis-1,4 configuration; (b) 10 to 60 parts of metal salts of α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 1 to 20 parts carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound relative to 100 parts of the aforementioned rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 mol to 4 mol formaldehyde relative to 1 mol of the aforementioned compound; and (e) sufficient metal oxide to react the carboxylic acid and hydroxide group aromatic compound with the aforementioned carboxylic group.

The present invention is also a solid golf ball which has a core which is made up of a composition of (a) 100 parts of a butadiene rubber backing having 40 % repeating units of cis-1,4; (f) 5 to 50 parts of α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 1 to 20 parts of a carboxylic group and hydroxide group containing aromatic compound relative to 100 parts of the aforementioned rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 mol to 4 mol formaldehyde relative to 1 mol of the aforementioned compound; and (g) sufficient metal oxide to react (1) the aforementioned α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid carboxyl group with (2) a carboxyl group compound containing the aforementioned carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound.

Next, we shall describe the constitution of the present invention in detail.

(1) Rubber backing

The rubber backing used in the present invention should be a polybutadiene rubber with 40 % and preferably 90 % repeating units of cis-1,4 configuration. When the cis-1,4 configuration is less than 40 %, the flying characteristics are not upgraded so that it is difficult to obtain a solid golf ball which is the objective of the present invention. The aforementioned polybutadiene should be used alone as the rubber backing, however, rubber constituents such as natural rubber, isoprene rubber, styrene-butadiene rubber and the like which were used in the prior art golf balls may all be compounded if necessary for use as the solid golf ball rubber backing.

(2) α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid and metal salts of it

The α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid used should be an α , β -ethylene unsaturated monocarboxylic acid, dicarboxylic acid or dicarboxylic acid monoester. Examples of these are as follows: acids such as acrylic acid, metacrylic acid, cinnamic acid, crotonic acid, sorbic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic acid as well as monoesters of dicarboxylic acid (such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and the like).

Zinc salts, magnesium salts, calcium salts, aluminum salts and other salts are suitable for the metal salts of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid used.

(3) Carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound

p-oxy benzoic acid, metaoxy benzoic acid, orthoxy benzoic acid and others may be used for this compound.

This compound is not very effective when used alone. However, by combining it with a compound which produces formaldehyde, resinification is brought about and at the same time a bridging structure with the rubber component is formed so that the impact resilience and the durability of the golf ball are increased.

(4) Compound which produces formaldehyde

The following may be used for this compound: methylolmelamines ranging from dimethylolmelamine to hexamethylolmelamine and methoxy compounds of these; or ethoxy compounds such as alkoxy compounds of polyhydric methylolmelamine. Trioxane, tetroxane, paraformaldehyde, resol type phenol resins and the like may be used in addition to these.

Further, melamine compounds as well as resol type phenol resins are most suitable for upgrading the durability.

When resinification of these compounds proceeds, the bridging point increases due to the bridging of (1) the methylene and (2) the aforementioned carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound which has only one reaction group when it is a monomer. As a result, this contributes greatly to increasing the hardness and contributes to upgrading the durability. At the same time, the decrease in the end group contributes to upgrading the impact resilience.

(5) Metal oxide

These metal oxides are compounds which function (1) to neutralize the existing carboxyl group and form ion bridging and (2) to adjust the weight of the resulting bridged object. Further, the carboxyl group which is present is a carboxyl group compound which has not only the aforementioned α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid carboxyl group but a carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound as well.

The following may be used for this metal oxide: zinc oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, calcium oxide and the like, however, the choices are by no means limited to these.

In the present invention, the following are used for the core of the golf ball: (a) the aforementioned rubber backing; (b) the aforementioned metal salts of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) the aforementioned carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound; (d) the aforementioned compound which produces the formaldehyde; and (e) the aforementioned composition (hereinafter referred to as "composition A") which contains the metal oxide.

In the present invention, the following are also used for the core of the golf ball: (a) the aforementioned rubber backing; (f) the aforementioned α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) the aforementioned carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound; (d) the aforementioned compound which produces formaldehyde; and (g) the aforementioned composition (hereafter referred to as "composition B") which contains the metal oxide.

In the aforementioned composition A and composition B, 1 to 20 parts of the carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound should be compounded relative to 100 parts of the rubber backing. When less than 1 part is compounded, the amount of the resinified part and the bridged part is small, the bridging density is not increased and no upgrading of the strength can be confirmed. On the other hand, when less than 20 parts is compounded, there is a great deal of resinification so that the strength is considerably upgraded, however, there is a decline in the impact resilience and in the original flying performance.

In the aforementioned composition A and composition B, 0.5 mol to 4 mol of the compound which produces the formaldehyde should be compounded relative to 1 mol of the carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound. For example, although 1/12 mol to 2/3 mol of hexamethoxy methylol melamine relative to 1 mol of p-oxy benzoic acid is theoretically sufficient, 1/12 mol to 1 mol is appropriate out of the consideration for the completeness of the reaction. Likewise, other trioxanes, paraformaldehydes and others can be prescribed from the same type of stoichiometric calculation. By using this compound which produces formaldehyde, three-dimensional polymerization is carried out using the bridging of (1) the methylene and (2) the carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound independently of the polymerization of the aforementioned α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid or its metal salt. At the same time, a complex bridging configuration which also brings about ion bridging is produced or a type of IPN (interpenetrating polymer network) is formed.

In the aforementioned composition A, 10 to 60 parts and preferably 20 to 40 parts of the metal oxide of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid should be compounded relative to 100 parts of the rubber backing. When less than 10 parts is compounded, the compression declines. Meanwhile, when the amount compounded exceeds 60 parts, the compression increases and the impact resilience declines.

In the aforementioned composition A, the amount of the metal salts compounded should be sufficient to react with the aforementioned carboxyl group in the carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound. In other words, an amount which is at least equimolar to the aforementioned carboxyl group should be used. This makes it possible for the ion bridging of the metal oxide and the carboxyl group to take place.

In the aforementioned composition B, 5 to 50 parts and preferably 10 to 30 parts of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid should be compounded relative to 100 parts of the rubber backing. When less than 5 parts is compounded, the compression declines. Meanwhile, when the amount compounded exceeds 50 parts, the compression is increased and the impact resilience declines and it is not suited for practical use.

In the aforementioned composition B, the amount of the metal oxide compounded should be sufficient to bring about a reaction between (1) the carboxyl group of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid and (2) the aforementioned carboxyl group of the carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound. In other words, the amount should be at least equimolar to these carboxyl groups. This makes it possible for ion bridging to take place using the metal oxide and these carboxyl groups thereby upgrading the durability.

In the aforementioned composition B, the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid reacts in this way with the metal oxide. At the same time, the ethylene unsaturated bond is polymeric so that grafting polymerization takes place on the rubber backing. This serves to upgrade the impact resilience. Even in the aforementioned composition A, the ethylene unsaturated bond of the metal salt of the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid is polymeric so that grafting polymerization takes place on the rubber backing bringing about the same type of effect [upgrading the impact resilience].

In composition A and composition B, a free radical initiator such as an organic oxide may be added. If necessary, other compounding agents such as a bulking agent, anhydrous silicate, water bearing silicate, calcium silicate and the like as well as antioxidants and the like may be compounded as suitable.

In making the core of the golf ball from the composition mentioned above, the respective compounded constituents—with the exception of the free radical initiator and the compound which produces the formaldehyde—are compounded, then these are kneaded evenly. After this, a free radical initiator—with the exception of that mentioned previously—is added and kneaded. This is heated and vulcanized under pressurization and an integral body is formed. A solid golf ball with a double structure can be manufactured by covering the core. The material used for the covering may be barata, polyurethane, nylon, ionomers and the like, although the selection is not necessarily limited to these. The ionomer is usually approximately 1.0 to 3.0 mm thick. Further, this composition can be used not only for a two piece golf ball but for a one piece golf ball, a three piece golf ball and the like

[Effectiveness of the Invention]

The solid golf ball with a core made of the composition mentioned previously in the present invention is an IPN hybrid composition in which the aforementioned composition carries out simultaneously (1) a grafting onto the α , β -ethylene unsaturated carboxylic acid or a polybutadiene of its metal salt during vulcanization; (2) resinification using a carboxyl group and hydroxide group containing aromatic compound / formaldehyde; (3) a bridging with the polybutadiene or (4) an ionic bridging of these using the metal oxide. As a result, the golf balls

have an impact resilience and a breaking strength which are not usually anticipated. Therefore, it is provided with a long flying distance and has outstanding durability.

Next, we shall provide a specific explanation of the effectiveness of the present invention by indicating practical embodiments and comparative embodiments of the invention.

We manufactured a variety of compositions (Standard Embodiment 1, Practical Embodiments 1 through 5 and Comparative Embodiment 1) using the compounded contents (parts) indicated in Table 1 as follows [Translator's note: please see last page for Table 1].

We manufactured these compositions as follows. First we mixed the compounding components—with the exception of the dicumyl peroxide and the hexamethoxymethylolmelamine—for five to ten minutes at a mixing temperature of 80°C to 130°C using an ordinary closed mixer such as a kneading machine. Then, we mixed the dicumyl peroxide and the hexamethoxymethylolmelamine with this at a temperature of 60°C to 70°C.

We vulcanized the resulting unvulcanized plate-like sheet compound using a core metal mold for 20 to 30 minutes at 140°C to 160°C and then solidified it to produce the core. We covered this core with ionomers using either the injection molding method or the compression molding method and obtained a two piece golf ball. The physical properties of these golf balls are indicated in Table 1.

(the following space has been left blank on purpose)

Notes):

- * 1 "BR-1220" manufactured by Nippon Zeon Co., Ltd.
- * 2 "RT" manufactured by Satmar Co., Ltd.
- * 3 manufactured by Kanto Chemical Co., Ltd.
- * 4 "Number 3 zinc white" manufactured by Seido Chemical Co., Ltd.
- * 5 "Nipseal VN3AQ" manufactured by Nippon Silica Co., Ltd.
- * 6 "Percumyl D" manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.
- * 7 "POB" manufactured by Ueno Pharmaceuticals Co., Ltd.
- * 8 "Cyrez 963" manufactured by Americal Cyanamid Inc.
- * 9 The compression strength up to breaking was measured and indicated using an index with Practical Embodiment 1 as 100.
- * 10 Based on JIS S 7005. Height of rebound after dropping from height of 120 cm.
- * 11 The strength at a compression of 1.54 mm was measured and indicated using an index using the Practical Embodiment 1 as 100.

In Practical Embodiments 1 through 4 and Comparative Embodiment 1, the paraoxy benzoic acid and the hexamethoxymethylolmelamine used in Standard Embodiment 1 are compounded. Multiple bridging reactions are carried simultaneously using pressurization, heating and vulcanization.

In Practical Embodiments 1 through 4, it was found that the durability improved markedly and both the impact resilience and the compression had physical characteristics which were on a par with those in Standard Embodiment 1. In addition, in Comparative Embodiment 1 in which the amount of paraoxy benzoic acid and hexamethoxymethylolmelamine compounded was increased, there was a high degree of durability but the impact resilience declined and it was not suitable for practical use.

In Practical Embodiment 5, acrylic acid was used instead of the zinc acrylate. This Practical Embodiment 5 had a high durability and exhibited an impact resilience and compression which were on a par with those in Standard Embodiment 1.

Patent Agents Patent Attorney Shinichi Ogawa
 Patent Attorney Yoshiteru Noguchi
 Patent Attorney Kazuhiko Saika

Table 1

Compound Component	Standard Embod.	Practical Embodiments					Comp. Embod.
		1	2	3	4	5	
Polybutadiene *1	100	100	100	100	100	100	100
Zinc acrylate *2	20	20	20	20	20	20	20
Acrylic acid *3	15	15	15	15	15	15	15
Zinc white *4	20	20	20	20	20	20	20
Silica *5	4	4	4	4	4	4	4
Antioxidant *6	5	5	5	5	5	5	5
Dicumyl peroxide *7	3	3	10	20	20	10	25
Paraoxybenzoic acid *8	0.5	0.5	2.5	3.5	4.5	2.5	5.5
Hexamethoxymethylol melamine *9	100	152	174	171	164	166	202
Durability (index) *10	88	88	88	89	89	88	85
Impact resilience 0°C *11	93	94	92	92	92	92	88
Impact resilience 20°C	100	101	112	116	116	109	118
Compression (index)							

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-14870

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)1月23日
A 63 B 37/06		2107-2C	
// C 08 K 3/22	CAM	6845-4J	
C 08 L 5/09	CAM	6714-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)
C 08 L 9/00			

⑭ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑮ 特 願 昭60-151290

⑯ 出 願 昭60(1985)7月11日

⑰ 発 明 者	影 山	邦 夫	横浜市戸塚区笠間町1331
⑰ 発 明 者	町 田	守 久	鎌倉市扇ヶ谷2-17-16
⑰ 発 明 者	猪 俣	好 弘	平塚市上吉沢274
⑰ 出 願 人	横浜ゴム株式会社		東京都港区新橋5丁目36番11号
⑰ 代 理 人	弁理士 小川 信一		外2名

Best Available Copy

明 細 書

1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

- (a) シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(b) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10~60重量部、(c) 前記基材ゴム100重量部に対し、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物1~20重量部、(d) 前記化合物1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(e) 前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物の該カルボキシル基と反応するに足る量の金属酸化物を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボール。
- (a) シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(f) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸5~50重量部、(c) 前記基材ゴム100重量部に対し、

芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物1~20重量部、(d) 前記化合物1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(e) 前記 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基および前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物のカルボキシル基と反応するに足る量の金属酸化物を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、高強度でかつ反発弾性に優れたソリッドゴルフボールに関する。

(従来技術)

ゴルフボールの重要な特性として耐久性(強度)、飛翔性(反発弾性)、フィーリング(打撃感触)等が挙げられるが、特に耐久性と反発弾性とを共に向上させることは容易ではない。

従来、糸巻きゴルフボールがこれら諸特性を備えたものとして長く用いられてきた。また、

近年、糸巻きゴルフボールに代えてソリッドゴムをコアとしたゴルフボールが開発されており、これは反発弾性において糸巻きゴルフボールを越えるものである。このソリッドゴルフボールのコアとしては、一般に、ポリブタジエンを基材とし、これにアクリル酸又はメタアクリル酸、酸化亜鉛、或いは(メタ)アクリル酸金属塩等の共架橋剤を加え、さらには遊離基開始剤、老化防止剤等を加えて架橋したものが用いられる。

この場合の共架橋剤は、ゴルフボールに上記諸特性を発現させる上で最も重要な役割をもつ。しかし、一般に、その配合量に比例して硬度、すなわちコンプレッション(ボールを2.54mm圧縮するのに要する力(kg))は上昇するが、それに伴って反発弾性が著しく低下してしまう。

また、遊離基開始剤として有機過酸化物を用いる場合、それを増量することにより反発弾性は高くなる傾向にあるが、適正な架橋およびグラフト化が行われないと耐久性は低下する。さらに、老化防止剤を変量した場合では、その減

量と共に反発弾性および耐久性とも向上するが、コンプレッションが低下してしまい実用には供し得ないものとなる。

したがって、上記の諸特性を向上させること、特に高い反発弾性を備えると共に耐久性を向上させることがソリッドゴルフボールについての重要な技術課題となっていた。

(発明の目的)

本発明は、高い反発弾性を備えると共に耐久性に優れたソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

(発明の構成)

このため、本発明は、(a)シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(b) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10~60重量部、(c)前記基材ゴム100重量部に対し、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物1~20重量部、(d)前記化合物1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合

物、および(e)前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物の該カルボキシル基と反応するに足る量の金属酸化物を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールを要旨とするものである。

また、本発明は、(a)シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(f) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸5~50重量部、(c)前記基材ゴム100重量部に対し、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物1~20重量部、(d)前記化合物1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(g)前記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基および前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物のカルボキシル基と反応するに足る量の金属酸化物を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールを要旨とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

(1) 基材ゴム。

本発明で用いる基材ゴムは、シス-1,4 構造を少なくとも40%以上、好ましくは90%以上有するポリブタジエンを含有するゴムである。シス-1,4 構造が40%未満では、飛翔性が向上しないので本発明の目的とするソリッドゴルフボールを得るのが困難となるからである。この基材ゴムとしては上記ポリブタジエンを単独で用いるのが好ましいが、必要に応じて、従来からソリッドゴルフボール用基材ゴムとして用いられているゴム成分、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等を適宜配合してもよい。

(2) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその金属塩。

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸は、 α 、 β -エチレン性不飽和のモノカルボン酸、ジカルボン酸、又はジカルボン酸のモノエステルである。具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、けい皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレ

イン酸、フマル酸、イタコン酸のような酸、ならびにジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）のモノエステル類である。

この α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としては、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩などが好適であるが、その他の金属塩でもよい。

(3) 芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物。

この化合物としては、例えば、*p*-オキシ安息香酸、メタ-オキシ安息香酸、オルトオキシ安息香酸などが挙げられる。

この化合物は、単独で使用しても余り効果はないが、フォルムアルデヒドを発生し得る化合物と組合わせて用いることにより、樹脂化を起さしめ、同時にゴム成分とも橋かけ構造を形成するので、得られるゴルフボールについて高い反発弾性を維持させながら耐久性を向上せしめ得るのである。

この金属酸化物は、存在するカルボキシル基を中和してイオン架橋を形成する作用と、得られる架橋物の重量を調整する役目を併せもつ化合物である。なお、存在するカルボキシル基は、前記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基のみならず前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物のカルボキシル基である。

この金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

本発明においては、(a)上記基材ゴムと、(b)上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩と、(c)上記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物と、(d)上記フォルムアルデヒドを発生し得る化合物と、および(e)上記金属酸化物とを含有する組成物（以下、組成物Aという）をゴルフボールのコアに用いるのである。

また、本発明においては、(a)上記基材ゴムと、

(4) フォルムアルデヒドを発生し得る化合物。

この化合物としては、例えば、ジメチロールメラミンからヘキサメチロールメラミンまでのメチロールメラミン類、そのメトキシ化合物、又はエトキシ化合物のような多価メチロールメラミンのアルコキシ化合物である。その他には、トリオキサン、テトラオキサン、パラフォルムアルデヒド、レゾール型フェノール樹脂なども使用できる。

なお、特に耐久性を向上させるには、メラミン化合物を用いるとよく、つぎにレゾール型フェノール樹脂が好適である。

これら化合物は、モノマー時には1個の反応基しか有していない上記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物とメチレン架橋により樹脂化が進むと架橋点が増加するので硬度上昇に寄与することが大であり、これが耐久性向上につながると共に末端基の減少が反発弾性の向上に寄与することになるのである。

(5) 金属酸化物。

(f)上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と、(g)上記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物と、(d)上記フォルムアルデヒドを発生し得る化合物と、および(h)上記金属酸化物とを含有する組成物（以下、組成物Bという）をゴルフボールのコアに用いるのである。

上記組成物Aおよび組成物Bにおいて、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物の配合量は、基材ゴム100重量部に対し1～20重量部である。1重量部未満では、樹脂化および架橋部分となる量が少なく、架橋密度が上らず、強度の向上が認められないからである。また、20重量部を越えると、樹脂化が多くなるため強度はかなり上昇するが、反発弾性が低下し、本来の飛翔性能が低下してしまうからである。

上記組成物Aおよび組成物Bにおいて、フォルムアルデヒドを発生し得る化合物の配合量は、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物1モルに対し発生するフォルムアルデヒド

ド量として0.5モル～4モルになるのに必要な量である。例えば、*p*-オキシ安息香酸1モルに対してヘキサメトキシメチロールメラミンは1/12モル～2/3モルで理論的には十分であるが、反応の完結性も考慮すると1/12モル～1モルが適当である。同様に、他のトリオキサン、パラフォルムアルデヒドなどでも同様な化学量論的計算から定めることができる。このフォルムアルデヒドを発生し得る化合物を用いることにより、前記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸或いはその金属塩による高分子量化とは別に、芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物とメチレン架橋することによる三次元高分子化が行われ、同時にイオン架橋も生ずるといふ複雑な架橋形態を生ぜしめ、或種のIPN (Interpenetrating Polymer Network、相互侵入高分子網目) が形成されるのである。

上記組成物Aにおいて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩の配合量は、基材ゴム100重量部に対し10～60重量部であり、好ま

は、上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基および前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物のカルボキシル基と反応するに足る量である。すなわち、これらのカルボキシル基と等モル以上であればよい。これにより、金属酸化物とこれらのカルボキシル基とによりイオン架橋が形成され、耐久性が向上する。

上記組成物Bにおいては、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸は、このように金属酸化物と反応すると共に、そのエチレン性不飽和結合が重合性があるため基材ゴムにグラフト重合するのである。これにより、反発弾性が向上する。また、上記組成物Aでも、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩のエチレン性不飽和結合が重合性があるため基材ゴムにグラフト重合するので同様な効果がある。

これらの組成物AおよびBには、有機過酸化物のような遊離基開始剤を加え、必要に応じて、さらに他の配合剤、例えば充填剤、無水珪酸、

しくは20～40重量部である。10重量部未満では、コンプレッションが低下してしまい、一方、60重量部を越えるとコンプレッションが増加し、かつ、反発弾性が低下してしまうからである。

上記組成物Aにおいて、金属酸化物の配合量は、前記芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物の該カルボキシル基と反応するに足る量である。すなわち、該カルボキシル基と等モル以上であればよい。これにより、金属酸化物とカルボキシル基とによりイオン架橋が形成されるのである。

上記組成物Bにおいて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の配合量は、基材ゴム100重量部に対し5～50重量部であり、好ましくは10～30重量部である。5重量部未満では、コンプレッションが低下してしまい、一方、50重量部を越えるとコンプレッションの増加と反発弾性の低下を招き、実用に供し得ないものになってしまうからである。

上記組成物Bにおいて、金属酸化物の配合量

含水珪酸、珪酸カルシウムなどや老化防止剤等を適宜配合してもよい。

上述のようにしてなる組成物からコアをつくるには、例えば、遊離基開始剤とフォルムアルデヒドを発生し得る化合物を除いてそれぞれの配合成分を配合し、均質に混練した後、それに、先に除いておいた遊離基開始剤などを加えてさらに混練し、加圧下で加熱加硫して一体成形すればよい。このコアにカバーを被せることにより、二重構造を有するソリッドゴルフボールを製造することができる。カバーの材質としては、パラク、ポリウレタン、ナイロン、アイオノマー等が挙げられるが特に限定されるものではない。通常、アイオノマーを約1.0～3.0mmの厚さで使用する。なお、この組成物は、ツーピースゴルフボールのみならずワンピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等のコアに利用可能である。

(発明の効果)

本発明によって得られる上述した組成物から

なるコアを有するソリッドゴルフボールは、該組成物が、加硫時に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸或いはその金属塩のポリブタジエンへのグラフト化と芳香族核にカルボキシル基と水酸基とを有する化合物/フォルムアルデヒドを発生し得る化合物による樹脂化およびポリブタジエンとの架橋と、また金属酸化物によるこれらのイオン架橋とを同時に生ぜしめるいわゆるIPN化したハイブリッド組成物であるため、通常では予期し得ない反発弾性と破壊強度を有することとなり、このため長い飛翔距離を具備すると共に耐久性においても非常に優れたものである。

以下に実施例および比較例を示して本発明の効果を具体的に説明する。

実施例、比較例

下記第1表に示される配合内容(重量部)で種々の組成物(標準例1、実施例1~5、比較例1)を調製した。

これらの組成物の調製方法は、ニーダーの如

き通常の密閉型混合機等により80℃~130℃の混合温度でジクミルバーオキサイドおよびヘキサメトキシメチロールメラミンを除く配合成分を5~10分間混合した後、これにジクミルバーオキサイドおよびヘキサメトキシメチロールメラミンを60℃~70℃で混合することによった。

得られた未加硫コンパウンドの板状シートをコア用金型により140℃~160℃で20分~30分加硫し、固化させてコアとした。このコアを射出成形法又は圧縮成形法によりアイオノマーで被覆し、ツーピースゴルフボールを得た。これらのゴルフボールの物性を第1表に示す。

(本頁以下余白)

第 1 表

			標準例	実 施 例					比較例
			1	1	2	3	4	5	1
配 合 成 分	ポリブタジエン	* 1	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル酸亜鉛	* 2	20	20	20	20	20		20
	アクリル酸	* 3						15	
	亜鉛華	* 4	15	15	15	15	15	35	15
	シリカ	* 5	20	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤		4	4	4	4	4	4	4
	ジクミルバーオキサイド	* 6	5	5	5	5	5	5	5
	パラオキシ安息香酸	* 7		3	10	15	20	10	25
ボ ー ル 物 性	ヘキサメトキシメチロールメラミン	* 8		0.5	2.5	3.5	4.5	2.5	5.5
	耐 久 性 (指数)	* 9	100	152	174	171	164	166	202
	反 発 弾 性 0℃	* 10	88	88	88	89	89	88	85
	20℃		93	94	92	93	92	92	88
	コンプレッション (指数)	* 11	100	101	112	112	116	109	118

注) :

- *1 日本ゼオン "BR-1220"
- *2 サートマー社 "RT"
- *3 関東化学製
- *4 正同化学 "3号亜鉛華"
- *5 日本シリカ "ニップシールVN3AQ"
- *6 日本化薬 "パークミルD"
- *7 上野製薬 "POB"
- *8 アメリカンサイアナミッド "CYREZ 963"
- *9 破壊に至るまでの圧縮強度を測定し、標準例1を100とした指数で表示。
- *10 JIS S 7005 に準拠。120cmの高さから落下させ、反発した高さ。
- *11 2.54mm圧縮時の強度を測定し、標準例1を100とした指数で表示。

実施例1～4および比較例1は、標準例1にパラオキシ安息香酸とヘキサメトキシメチロールメラミンとを配合し、加圧加熱加硫により数

種の架橋反応を同時に行わしめたものである。

実施例1～4では、耐久性が顕著に向上し、かつ反発弾性、コンプレッションとも標準例1なみの良好な特性をもつことが判る。さらに、パラオキシ安息香酸とヘキサメトキシメチロールメラミンとの配合量を増やした比較例1は、耐久性は高いが反発弾性は低下してしまい、実用に供し得ないものとなる。

実施例5は、アクリル酸亜鉛に代えてアクリル酸を使用したものである。この実施例5は、高い耐久性と標準例1なみの反発弾性とコンプレッションを示す。

代理人 弁理士 小 川 信 一
弁理士 野 口 賢 照
弁理士 斎 下 和 彦

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.